19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

N° de publication :
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 617 868

21) N° d'enregistrement national :

88 092!

(51) Int CI4 : C 25 C 5/02, 5/12.

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

- (22) Date de dépôt : 7 juillet 1988.
- (30) Priorité: HU. 7 juillet 1987, nº 3060/87.
- 71 Demandeur(s) : ORION Rádió és Villamossági Vál Société hongroise. — HU.

(72) Inventeur(s): Endre Sinka; Péter Szuchy.

- 43 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 2 du 13 janvier 1989.
- 60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :
- (73) Titulaire(s):
- (74) Mandataire(s): S.C. Ernest Gutmann et Yves Pla
- Procédé pour le dépôt électrolytique d'un revêtement métallique, de préférence brasable, sur des objets fabrie en aluminium ou en un alliage de l'aluminium.
- (57) Ce procédé sert au dépôt électrolytique, sur des objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium, d'un revêtement métallique, de préférence, brasable. Les objets sont d'abord dotés, suivant une technologie sans cyanure, en deux étapes, d'une couche auxiliaire d'un alliage de zinc. Sur cette couche auxiliaire, on dépose, à partir d'une solution de nickel présentant une valeur de pH se situant dans la neutralité, une couche de nickel qui forme une base remarquable pour le dépôt électrolytique de revêtements métalliques brasables ou autres. Comme revêtement métallique brasable, on peut déposer une couche d'étain-bismuth.

PROCEDE POUR LE DEPOT ELECTROLYTIQUE D'UN REVETÈMENT METALLIQUE. DE PREFERENCE BRASABLE. SUR DES OBJETS FABRIQUES EN ALUMINIUM OU EN UN ALLIAGE DE L'ALUMINIUM

L'invention concerne un procédé pour le dépôt électrolytique d'un revêtement métallique, de préférence, brasable, sur des objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium.

10

15

20

25

30

35

L'application sur des objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium, d'un revêtement brasable par la voie électrolytique, est un problème industriel qui se présente constamment, car l'aluminium, par suite de son caractère amphotère, ne peut pas subir de façon ' satisfaisante, un traitement d'électroformage. En règle générale, avant l'électroformage, on dépose une couche auxiliaire sur la surface métallique. L'efficacité de cette couche auxiliaire dépend de la composition de l'aluminium, ou de l'alliage, et de la structure interne de l'objet à revêtir par électroformage. La couche déposée par électroformage ne doit recevoir ni fissures ni cloques par les contraintes mécaniques et thermiques se manifestant lors du brasage, car, en raison du potentiel de corrosion important existant, la plus petite fissure, le plus petit trou dans le revêtement conduirait à la corrosion du métal de base (de l'aluminium). Seule une couche déposée par électroformage présentant une très bonne adhérence peut satisfaire ces exigences. La qualité irréprochable du système de revêtement est particulièrement importante dans le cas d'objets qui sont exposés à des rapports climatiques extrêmes.

On a tenté de trouver une solution à ce problème suivant différentes manières.

Pour l'application de la couche auxiliaire déterminant de façon primaire l'adhérence de la couche déposée par voie électrolytique, on connaît deux manières de procéder différentes. L'une des possibilités réside dans le fait d'appliquer une couche auxiliaire, à partir de zinc ou

d'étain par immersion. La couche de zinc ou d'étain doit adhérer solidement à l'aluminium, elle doit favoriser la bonne adhérence de la couche suivante déposée par voie electrolytique ou de la couche de nickel suivante, et recouvrir le plus complètement possible la surface de l'objet. Pour obtenir ces propriétés, on utilise, dans l'industrie, presque exclusivement des solutions décapantes renfermant du cyanure. De telles manières de procéder sont, par exemple, le procédé Bandol (brevet britannique GB-PS 1 007 252), le procédé Vogt (S. Wernick, R. Pinner : Le traitement de surface et le finissage de l'aluminium et de ses alliages, chapitre 15/4. édition 1972/), le procédé Alstan (brevets des Etats-Unis d'Amériques n° 3 274 021, 3 338 725, brevets britanniques GB-PS 1 080 921, 1 087 054, 1 109 676, 1 110 412 et 1 100 770).

Ces procédés possèdent l'inconvénient qu'en raisor des ions cyanure, une élimination des produits toxiques doit être effectuée et une installation de surveillance automatique coûteuse doit être acquise, des dispositifs coûteux pour l'élimination des produits toxiques étant nécessaires pour la protection de l'environnement.

La deuxième possibilité pour appliquer la couche auxiliaire réside dans le fait qu'au moyen d'un procédé de nickelage chimique, une couche de nickel est appliquée sur l'aluminium, ou sur l'alliage de l'aluminium. De tels procédés sont décrits, par exemple, dans les brevets de RFA n° 2 920 632 et n° 2 354 583. Avec ce procédé de dépôt métallique, reposant sur une réduction, on peut certes obtenir des épaisseurs de couches régulières, mais le coût de ce procédé, pour lequel des dispositifs spéciaux et une dépense importante en énergie thermique sont nécessaires, représente un inconvénient. Egalement, la durée de vie de ces dispositifs est limitée.

Par le brevet de RFA n° 1 496 958, on connaît un système de décapage, qui ne renferme pas de cyanure. La première couche d'électroformage est déposée à partir d'un

5

10

.15

20

25

30

bain de cuivre alcalin, renfermant des pyrophosphates. Cependant, la couche n'adhère pas suffisamment bien, elle ne supporte pas les contraintes thermiques et les efforts mécaniques.

En ce qui concerne l'aptitude au brasage, la qualité de la couche auxiliaire appliquée est d'importance particulière. Des essais spécifiques ont montré qu'une couche de nickel dur, ductile, exempte de pores, déposée dans des conditions de pH sensiblement neutre, est la plus appropriée. La dureté de surface de l'aluminium ou de l'alliage d'aluminium est par la sensiblement plus importante, et la surface est apte à résister aux efforts d'usure se produisant lors du brasage.

Pour les procédés connus, on recommande, pour le dépôt de la couche d'électroformage des électrolytes de cuivre ou de laiton ou également des solutions de nickel presque exclusivement à teneur en cyanure. La valeur du pH de ces solutions s'écarte du point neutre, elles sont, ou bien fortement alcalines, ou bien faiblement acides. De tels électrolytes présentent l'inconvénient que le métal de base (aluminium) ou la couche de zinc se corrodent et que la couche de cémentation de cuivre ou de nickel s'enlève. Ce phénomène est particulièrement sensible dans le cas des électrolytes courants de nickel et il gêne la formation d'une couche de nickel présentant une bonne adhérence:

Pour pouvoir braser des objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium, ces derniers doivent être dotés d'un revêtement brasable. Le revêtement brasable doit permettre une jonction par brasage sûre et également rester brasable sur une longue période de temps et dans des rapports climatiques extrêmes.

Comme revêtements brasables, on utilise en premier lieu des revêtements d'étain et d'étain-plomb. L'utilisation de l'étain pur est limitée par le fait que l'étain a tendance à la formation de barbes et à une transformation allotropique. Dans l'emploi de revêtements d'étain-plomb,

ce problème n'a pas lieu, mais de tels électrolytes sont très coûteux, la réalisation du procédé reposant sur eux est également coûteuse et fréquemment compliquée sur le plan de la réalisation technologique.

Il est connu que les propriétés désavantageuses des revêtements d'étain peuvent être supprimées par de petites quantités de métaux d'alliages (par exemple, le bismuth, l'antimoine, le thallium) (J.V. Price : Tin and

Tin-alloys Plating, Electrochemical Publications).

Dans l'industrie, les revêtements d'étain-bismuth sont utilisés dans une faible mesure. Ces revêtements sont déposés à partir d'électrolytes de stannates (alcalins). On connaît également des électrolytes acides (par exemple, par le brevet soviétique n° 394 463), avec lesquels on obtient des revêtements mats ou semi-brillants. Ces électrolytes ne disposent d'aucun pouvoir de macro- et microdiffusion approprié et ils ne donnent pas de revêtements brillants et remarquablement brasables.

Dans des essais spécifiques, on a recherché un procédé pour le revêtement d'objets fabriqués en aluminium et alliages d'aluminium par une couche de fond présentant une bonne adhérence et à haute valeur au plan qualitatif et par un revêtement brasable, avec lequel les inconvénients indiqués ci-dessus peuvent être supprimés.

Le but de l'invention était - en prenant en considération les aspects économique et de protection de l'environnement - de développer un procédé, qui soit un procédé sans cyanure et non polluant et, en outre, qui puisse être mis en oeuvre économiquement comme procédé utilisable industriellement à l'heure actuelle (nickelage chimique, revêtements étain-plomb).

Cette réalisation fournit la solution à trois problèmes :

- préparer une couche de fond présentant une bonne adhérence à l'aide d'un procédé sans cyanure ;
- déposer du nickel à partir d'un électrolyte neutre ;

10

15

20

25

30

déposer un alliage zinc-bismuth brillant, brasable, à partir d'un électrolyte fortement acide.

Comme couche auxiliaire (couche de fond), un revêtement de zinc renfermant des composants d'alliage (nickel, cuivre, cobalt) est le plus approprié. Les procédés sans cyanure en une étape, connus dans la littérature, ne garantissent pas de qualité suffisante de la couche.

Il a maintenant été découvert qu'il est avantageux de déposer la couche de base en deux étapes. Dans une première étape, la surface est activée par une solution de décapage de zinc ne renfermant pas de métaux d'alliages, à forte teneur en lessive alcaline, la couche résultante est décapée avec une solution renfermant de l'acide nitrique ou de l'acide nitrique et des ions fluorure, puis la couche auxiliaire est déposée, dans une deuxième étape, à partir d'une solution de décapage renfermant moins de lessive alcaline, et renfermant, comme agent de formation d'un complexe, du gluconate de potassium ou de sodium et, en outre, des sels de zinc et de cuivre et/ou de nickel et/ou de cobalt.

La couche auxiliaire obtenue de cette manière forme une base remarquable pour le dépôt de nickel à partir d'un électrolyte neutre de nickel. Simultanément, ce procédé en deux étapes garantit, par opposition au procédé connu à une étape, sans cyanure, l'aptitude au revêtement par électroformage d'objets en aluminium faiblement, moyennement ou fortement alliés.

Le problème à résoudre juste après était le dépôt de nickel à partir d'un électrolyte neutre. Il a été découvert que le dépôt de nickel à partir d'un électrolyte neutre est possible lorsqu'on lui ajoute du gluconate de potassium ou de sodium, parce que cette substance exerce, en en dehors de son effet de formation d'un complexe, également un effet tampon. La couche de nickel moyenne obtenue de cette manière présente l'avantage qu'elle ne contient pas de

10

15

20

25

30

bore, ni de phosphore, qu'elle est dure, mais exempte de contrainte, et qu'on peut déposer sur elle de l'étain et ses alliages à partir d'électrolytes fortement acides ou d'autres métaux, par exemple, l'argent, le palladium, le rhodium, l'or, le chrome, etc, par voie électrolytique.

Dans le cours des essais, il a également été reconnu qu'à partir de l'électrolyte d'étain acide, peuvent être déposés non seulement de l'étain pur, mais encore des alliages étain-bismuth brillants, lorsque l'on utilise, comme source de bismuth, un complexe de bismuth formé avec du gluconate de sodium ou de potassium ou du perchlorate de bismuth. On évite ainsi que, dans les électrolytes, soient présents des ions nitrate et chlorure; ces ions empêchent la formation d'un revêtement brillant.

L'objet de l'invention est par conséquent, un procédé pour le dépôt électrolytique d'un revêtement métallique, de préférence brasable, sur des objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium, ledit revêtement se composant d'une couche auxiliaire en alliage · de zinc, d'une couche moyenne en nickel et d'une couche métallique brasable ou autre, déposée par voie électrolytique. Au sens de l'invention, la couche auxiliaire en alliage de zinc est déposée en deux étapes sur la surface. purement métallique. Dans la première étape, la surface est activée. La solution utilisée pour l'activation est fortement alcaline (plus de 100 g/l d'hydroxyde alcalin), et elle renferme du zinc de même que du gluconate de potassium ou de sodium. La couche de zinc grossière déposée à la première étape est à nouveau décapée avec de l'acide nitrique ou avec de l'acide nitrique renfermant du fluorure d'hydrogène, puis, dans une deuxième étape, la couche auxiliaire définitive est déposée, et, pour préciser, à partir d'une solution qui renferme moins de lessive alcaline (au-dessous de 100 g/l d'hydroxyde alcalin), du zinc, des métaux d'alliage et du gluconate de potassium ou de sodium. Sur la couche auxiliaire, est appliquée, par voie électro-

5

10

15

20

25

30

lytique une couche moyenne de nickel. La solution de nickel utilisée à cet effet renferme également du gluconate de potassium ou de sodium, et sa valeur de pH s'élève à 5,5-6.5. Comme couche métallique brasable, on dépose avantageusement une couche d'étain-bismuth, et, pour préciser, à partir d'un électrolyte d'étain à teneur en bismuth, qui renferme, comme source de bismuth, un complexe de bismuth formé avec du gluconate de potassium ou de sodium ou du perchlorate de bismuth. Cependant, comme couche métallique brasable, entrent également en ligne de compte d'autres couches, par exemple, des couches d'étain, d'étainplomb, d'argent, d'argent-palladium, d'or, de rhodium, de palladium-nickel, qui sont appliquées par voie électrolytique d'une manière connue. En outre, également par voie électrolytique, on peut aussi déposer des revêtements . métalliques décoratifs, par exemple, en chrome ou en chromenickel.

5

10

15

20

25

30

35

Conformément à un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, on procède de telle sorte que, tout d'abord, sur l'objet fabriqué en aluminium ou en un alliage de l'aluminium à revêtir, on crée une surface purement métallique. La surface est tout d'abord dégraissée, puis on la débarrasse des oxydes d'aluminium avec une lessive alcaline, de préférence, avec une lessive de soude à 10-15%. Ensuite, l'objet est rincé, et finalement traité avec une solution de décapage acide. La composition du produit décapant acide dépend de la composition du métal de base à traiter. Dans le cas d'aluminium pur ou faiblement allié, le produit décapant se compose de 50% en volume d'acide nitrique, de 25% en volume d'acide sulfurique et de 25% en volume.d'eau ; dans le cas d'alliages d'aluminium fortement alliés, de 75% en volume d'acide nitrique et de 25% en volume d'acide fluorhydrique.

La surface purement métallique est alors, au sens de l'invention, dotée d'une couche auxiliaire en alliage de zinc. La couche auxiliaire est réalisée en deux étapes ;

dans la première étape, la surface est activée avec un électrolyte de zinc fortement alcalin. Par l'expression "fortement alcalin", on entend ici que l'électrolyte renferme plus de 100 g/l de lessive alcaline. L'électrolyte présente la composition suivante :

On réalise l'activation à 15-40°C, de préférence à la température ambiante, sans chauffage ni refroidissement, en plongeant la pièce pendant 15-180 secondes dans le bain de la solution susindiquée.

USA) 0,2-1,0 g/l, de préférence, 0,5 g/l

La couche de zinc grossière déposée est - après le rinçage - décapée à nouveau avec un produit décapant acide. Le produit décapant acide se compose, dans le cas d'aluminium pur ou faiblement allié, de 50% en volume d'acide nitrique et de 50% en volume d'eau, et dans le cas d'aluminium fortement allié, de 50% en volume d'acide nitrique, 10% en volume d'acide fluorhydrique et 40% en volume d'eau.

Après le produit décapant acide, la couche auxiliaire définitive est déposée. Pour cela, usage est fait d'un électrolyte de zinc ayant la composition suivante:

10

. 15

	et/ou cobalt 0,1-10 g/l, de préférence, 5 g/l
	Cuivre 0,1-2 g/l, de préférence, 0,75 g/l
	Gluconate de potassium
•	ou de sodium 10-150 g/l, de préférence, 100 g/l
5	Alkylphénolpolyglycol-
	éther (par exemple
	TRITON X, fabricant
	ROHM and HAAS, USA) 0,2-1,0 g/l, de préférence, 0,5 g/l
	et, le cas échéant, tartrate
10	de potassium et de sodium max 50 g/l, de préférence 30 g/l
	Triéthanolamine max 60 g/l, de préférence 30 g/l
	Le zinc se trouve, de préférence, sous la forme
	ZnSO ₄ ou ZnO, le nickel, avantageusement, sous la forme de
	NiSO4. 7H2O, le cobalt, avantageusement, sous la forme de
15	CoSO4 • 7H2O et le cuivre, avantageusement sous la forme de
	Cuso, 5H2O.
	Pour le dépôt de la couche de zinc, la pièce est
	plongée à 15-40°C, avantageusement à la température
	ambiante, sans chauffage ni refroidissement, pendant 15-180
3 C	secondes, dans la solution.
•	Ensuite, la pièce est rincée une fois ou plusieurs
	fois à l'eau et dotée d'une couche moyenne de nickel.
	L'électrolyte de nickel présente une valeur de pH de 5,5-6,5
	et la composition suivante :
25	
•	Nickel (par exemple sous
	la forme de NiSO ₄ • $7H_2$ O) 30-60 g/l, de préférence, 40 g/l
	Gluconate de potassium ou
	de sodium 10-100 g/l, de préférence, 50 g/l
3 C	Chlorure de potassium ou
	de sodium 5-30 g/l, de préférence, 10-20 g/l
	Cobalt (par exemple, sous
	la forme de CoSO ₄ • 7H ₂ O) 0,1-5 g/l, de préférence, 1 g/l
	Magnésium (par exemple
35	sous la forme de MgSO ₄) 0-30 g/l, de préférence, 10 g/l
	Person longhongànacul famida 0 05-1 g/l de préférence 0.3 g/l

Substance tensio-active fluorée (par exemple FC-98 fabricant : Minnesota Mining and Manufacturing Co.

10

15

20

25

35

5 Minnesota, USA) 0,1-1-g/1, de préférence, 0,2 g/1

L'électrolyte présente une valeur de pH de 5,5-6,5. Le dépôt électrolytique a lieu à 40-60°C et avec une densité de courant de 1-5 A/dm². La couche de nickel présente une épaisseur d'environ 10-20 microns.

La couche de nickel forme une base remarquable pour le dépôt d'une couche métallique brasable ou autre par voie électrolytique. La couche brasable, un revêtement étain-bismuth brillant, est déposée sur la surface nickelée à partir d'un bain d'étain du commerce, auquel on a ajouté du bismuth. On peut utiliser les bains d'étain du commerce, par exemple STANNOSATR (fabricant : Blasberg), TINTO (fabricant : Langbein Pfauhauser Werke AG, Vienne, Autriche), CULMO (fabricant : Dr. Ing. Max Schlötter GmbH et Co.). Comme additif renfermant du bismuth, on ajoute à ces bains de zinc un complexe de bismuth formé avec du gluconate de sodium ou du perchlorate de bismuth, et, pour préciser, dans une quantité qui porte la teneur en bismuth du bain à 0,03-3 g/l.

Le complexe de bismuth peut présenter la composition suivante :

	g/l	I	II
	Carbonate de bismuth	. ~	140
30	Oxyde de bismuth	35-150	-
	Hydroxyde de sodium	30-200	30-200
	Gluconate de sodium	100-400	100-400

La solution du complexe est préparée par la dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau et, après que tout soit passé en solution, le gluconate de sodium est ajouté. La solution est chauffée à 75°C, puis elle est additionnée d'oxyde de bismuth, ou de carbonate de bismuth.

Le revêtement étain-bismuth est déposé à une température d'environ 20°C avec une densité de courant de 1,5-2,5 A/dm² et une tension aux bornes de 0,6-2 V, avec utilisation d'une anode en étain pur. Le revêtement brillant, remarquablement brasable renferme 0,1-0,8% du bismuth.

Sur la couche moyenne de nickel obtenue de la manière décrite, peuvent être déposés également d'autres revêtements métalliques, par exemple, des revêtements d'argent, d'argent-palladium, de palladium-nickel, d'or, de rhodium, etc. Ces revêtements sont appliqués d'une manière connue par voie électrolytique. La surface peut être également dotée de revêtements décoratifs, par exemple en chrome ou chrome-nickel, éventuellement par voie électrolytique.

Le procédé de l'invention présente l'avantage que la couche auxiliaire à appliquer avant l'électroformage des objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium est obtenue à l'aide d'une technologie sans cyanure. La couche auxiliaire en alliage de zinc adhère bien sur la surface et recouvre celle-ci entièrement. La couche de nickel déposée est exempte de pores, elle est ductile et elle forme une base remarquable pour le dépôt électrolytique de différents revêtements métalliques. Le revêtement étain-bismuth obtenu conformément à l'invention est brillant et remarquablement brasable.

L'invention est expliquée de façon détaillée au moyen des exemples suivants ; cependant, elle n'est pas limitée à ces exemples.

Exemple 1

Les pièces en aluminium ou en alliage d'aluminium 35 à revêtir sont dégraissées, et les oxydes sont enlevés de leur surface par de la lessive de soude à 10-15%. Après le

5

10

15

20

25

rinçage, une surface purement métallique est obtenue par un décapage acide. Le produit de décapage possède la composition suivante :

5		Aluminium pur	Aluminium
	•	ou faiblement	fortement
		allié ·	allié
	Acide nitrique	50% en volume	75% en volume
	Acide sulfurique	25% en volume	-
10	Acide fluorhydrique	-	25% en volume
	Eau	25% en volume	-
	Après le lavage,	on active la surf	ace préparée en
	plongeant l'objet, pendant	environ 15-180 se	condes, à 15-
	40°C, dans une solution d'a		
15	suivante :		
	Hydroxyde de sodium		250 g/l
			40 -/3

 Hydroxyde de sodium
 250 g/1

 Oxyde de zinc
 40 g/1

 Gluconate de sodium
 50 g/1

 Tartrate de potassium et de sodium
 30 g/1

 TRITON X-305 (Rohm and Haas, USA)
 0,5 g/1

A partir de cette solution, on dépose une couche de zinc grossière, qui, après que la pièce ait été rincée une ou plusieurs fois, est à nouveau décapée à l'aide d'un produit de décapage acide. La composition du produit de décapage acide est la suivante,:

		Aluminium pur	Aluminium
30		ou faiblement	fortement
		allié	allié
	Acide nitrique	50% en volume	50% en volume
	Acide fluorhydrique	-	10% en volume
	Eau	50% en volume	40% en volume

35

20

A partir de l'électrolyte suivant, on dépose la couche auxiliaire d'alliage de zinc, par immersion ayant lieu à 15-40°C, pendant 15-180 secondes. L'électrolyte de zinc présente la composition suivante :

5	
	Hydroxyde de sodium 90 g/1
	Oxyde de zinc 40 g/1
•	Nickel 5 g/l
	Cobalt 5 g/1
. 10	Cuivre 0,75 g/
	Gluconate de sodium 100 g/1
	Tartrate de potassium et de sodium 5 g/l
	Triéthanolamine
	TRITON X-305 0,5 g/1
15	Après un rinçage exécuté en une ou plusieurs fois
_	on dépose à 40-60°C et avec une densité de courant de
	1-5 A/dm ² la couche de nickel, à partir d'un électrolyte,
	dont le pH s'élève à 5,5-6,5 et qui présente la composition
	suivante :
20	·
	Nickel 40 g/1
	Glucomate de sodium 50 g/l
	Chlorure de sodium 10 g/1
	Cobalt 1 g/1
25 -	Sulfate de magnésium
	Parachlorobenzènesulfamide
	FC-98 0,2 g/1
	(FC-98 : substance tensio-active fluorée, fabricant :
	Minnesota Mining and Manufacturing Co., Minnesota, USA).
30	On dépose une couche de nickel d'une épaisseur de
	10-20 microns, ce qui dure environ 30 minutes. Le
	revêtement obtenu est exempt de pores, épais et il forme une
	base remarquable pour le dépôt de revêtements métalliques
	brasables, de revêtements de métaux nobles et l'application
35	de revêtements de métaux décoratifs.

Exemple 2

Les pièces traitées selon l'exemple 1, revêtues de nickel, sont rincées et dotées d'un revêtement d'étain-bismuth, qui présente une bonne aptitude au brasage. Pour le revêtement, on utilise un bain d'étain du commerce, qui est additionné, comme source de bismuth, d'un complexe de bismuth formé avec du gluconate de sodium ou du perchlorate de bismuth. Le bain possède la composition suivante :

10	Acide sulfurique	160-220 g/l
	Sulfate d'étain (II)	15-40 g/l
	Produit brillanteur	25-40 g/l
	Bismuth	0,03-3 g/l

Le dépôt a lieu à 20°C, avec une densité de courant de 1,5-2,5 A/dm², une tension aux bornes de 0,6-2 V et avec utilisation d'une anode d'étain pur. Le revêtement obtenu est brillant, remarquablement brasable et il renferme 0,1-0,8% de bismuth.

20

25

30

Exemple 3

Pour la préparation du complexe de bismuth additionné au bain selon l'exemple 2, on dissout 150 g d'hydroxyde de sodium dans 700 ml d'eau distillée. La solution est mélangée avec 350 g de gluconate de sodium, puis elle est chauffée à 75°C. Sous agitation continue, on ajoute 130 g d'oxyde de bismuth (III). La teneur en bismuth de la solution-mère obtenue s'élève à 100 g/l. A partir de cette solution-mère, on ajoute au bain d'étain du commerce la quantité à chaque fois souhaitée.

. REVENDICATIONS

- 1 Procédé pour le dépôt électrolytique d'un revêtement métallique, de préférence, brasable, sur des objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium, caractérisé par le fait que les objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'alumium, dotés d'une couche de fond en nickel sont dotés, par électroformage, d'un revêtement métallique, de préférence d'un revêtement étain-bismuth brasable, qui est déposé à partir d'un bain d'étain renfermant un complexe de bismuth formé avec un gluconate alcalin ou du perchlorate de bismuth.
- 2 Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le revêtement étain-bismuth est déposé à partir d'un électrolyte renfermant 15-40 g/l de sulfate d'étain (II) et 0,03-3 g/l de bismuth.
- 3 Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le bismuth est ajouté à l'électrolyte sous la forme de perchlorate de bismuth ou du complexe de bismuth formé avec un gluconate de sodium.
- 4 Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la couche de fond de nickel est déposée sur des objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium, dotés d'une couche auxiliaire d'alliage de zinc, à partir d'un électrolyte de nickel renfermant un gluconate alcalin.
- 5 Procédé selon la revendication 4, caractérise par le fait que la couche de fond de nickel est déposée à partir d'un électrolyte renfermant 30-60 g/l de nickel, 10-100 g de gluconate de potassium ou de sodium, et présentant un pH de 5,5 à 6,5.
- 6 Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la couche auxiliaire d'alliage de zinc est déposée sur les objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium en deux étapes, où, dans une première étape, la surface est activée par une solution de zinc renfermant plus de 100 g/l d'hydroxyde alcalin, puis la

5

10

15

30

25

30

couche de zinc grossière résultante est décapée à l'acide, et, dans une deuxième étape, la couche auxiliaire définitive d'alliage de zinc est déposée à partir d'une solution renfermant moins de 100 g/l d'hydroxyde alcalin et, en outre, un gluconate alcalin, du zinc et de composants d'alliages.

7 - Procédé de fabrication du revêtement de fond nécessaire pour le revêtement par voie électrolytique d'objets fabriqués en aluminium ou en un alliage de l'aluminium, caractérisé par le fait que les objets sont revêtus en deux étapes par une couche auxiliaire d'un alliage de zinc, puis nickelés par électroformage.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que, pour le dépôt d'une couche auxiliaire en alliage de zinc, dans une première étape, la surface est activée avec une solution de zinc renfermant plus de 100 g/l d'hydroxyde alcalin, puis la couche de zinc grossière déposée est décapée de nouveau à l'acide, puis, dans une deuxième étape, à partir d'une solution renfermant moins de 100 g/l d'hydroxyde alcalin et, en outre, un gluconate alcalin, du zinc et des composants d'alliages, la couche auxiliaire en alliage de zinc est déposée, et finalement, cette dernière est nickelée par électroformage avec un électrolyte de nickel renfermant un gluconate alcalin, et présentant une valeur de pH de 5,5-6,5.

3 C

5

- 10

15

20

25